

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

Publication number : 07-24467
(43) Date of publication of application : 14.11.1995

(51) Int.CI.

C02F 1/461
C02F 1/46
C25B 11/04
C25B 11/14
// G03C 5/00

(21) Application number : 06-320357

(22) Date of filing : 22.12.1994

(71) Applicant : EASTMAN KODAK CO

(72) Inventor : CAREY JAMES J
CHRIST JR CHARLES S
LOWERY STEPHEN N

(30) Priority

Priority number : 93 172514 Priority date : 22.12.1993 Priority country : US

(54) TREATMENT OF WASTE WATER SOLUTE BY ELECTROLYSIS

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a treatment method which is a method for subjecting the solute in a waste liquid to an electrolytic oxidation treatment, prevents a used anode from releasing a toxic non-recoverable metal resource material into a soln. and is good in energy efficiency.

CONSTITUTION: The soln. is electrolyzed by using the anode contg. electrically conductive crystalline doped diamond, by which the solute is oxidized in the treatment method of the substrate in the soln. for treating the solute to such a soln. which may be further permitted to be discharged into the environment.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.11.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3442888

[Date of registration] 20.06.2003

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-299467

(43)公開日 平成7年(1995)11月14日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 2 F 1/461

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

1/46
C 2 5 B 11/04
11/14

Z A B

Z A B Z
Z A B

C 0 2 F 1/46 101 Z
審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全20頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-320357

(22)出願日 平成6年(1994)12月22日

(31)優先権主張番号 172514

(32)優先日 1993年12月22日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 590000846

イーストマン コダック カンパニー
アメリカ合衆国、ニューヨーク14650、ロ
チェスター、ステイト ストリート343

(72)発明者 ジェームス ジョン カリー

アメリカ合衆国、ニューヨーク 14586,
ウエスト ヘンリエッタ、マーティン ロ
ード 1329

(74)代理人 弁理士 石田 敏 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電気分解による廃水溶質の処理方法

(57)【要約】

【目的】 廃液中の溶質を電気分解酸化処理するための
方法に関し、用いられる陽極が有毒の非回収性金属資源
材料を溶液中に放出せず、エネルギー効率が良好な処理
方法を提供することを目的とする。

【構成】 その環境中への排出がさらに許容可能なもの
になるように、溶液をするための、溶液中溶質の処理方
法であって、前記溶液を、電導性結晶性ドーピング化ダ
イヤモンドを含む陽極を用いて電気分解して、それによ
り前記溶質を酸化することを含んでなる処理方法であ
る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 その環境への排出がさらに許容可能なものに溶液をするための、溶液中溶質の処理方法であつて、前記溶液を、電導性結晶性ドーピング化ダイヤモンドを含む陽極を用いて電気分解して、それにより前記溶質を酸化することを含んでなる処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、その環境中への排出がさらに許容可能なものに溶液をするための、溶液中溶質の処理に関する。さらに詳細には、本発明は各種利点が得られるある種のタイプの陽極を用いて溶液を電気分解することにより溶質を酸化することに関する。

【0002】

【従来の技術】 工業廃液流は、それらの地方公共団体の処理施設への廃液流の排出が制限又は防止される特性を有するものが多い。廃液中の汚染物は、その性質が有機性又は無機性であり、互いに組合わさった状態であることが多い。規定されているパラメーターのいくつかは、溶液の化学的酸素要求量 (COD)、全有機炭素 (TOC) 及び溶解有機炭素 (DOC) である。法律で規定されている多くの特定の化合物及び数群の化合物もある。これらの例は、有毒性イオン、例えば、シアニド及び数群の有毒性有機物質、例えば、フェノール類である。

【0003】 電気化学的酸化は、所定溶液中の望ましくない有機化合物及び他の被酸化性種の量を、処理施設への排出が許容されるレベルまで低減するための都合のよい技法である。環境条令は、全世界的に厳しくなっている。かつては下水に排水可能であった廃液も今や収集しそして廃棄のために運搬しなければならず、製造者に余分の経済的压力をかけている。したがって、廃液を直接下水に廃棄できるような方法で廃液を処理する簡単かつ効率よい方法を提供することが望ましい。

【0004】 廃水の電気分解処理は、ここ数年間、多くの特許、雑誌の論文及び技術上の提示の主題であった。例えば、米国特許第4, 014, 766号；米国特許第4, 399, 020号；米国特許第4, 308, 122号；米国特許第4, 839, 007号；及び米国特許第5, 160, 417号及びGaltrell, M及びKirk, D. W., "The Electrochemical Oxidation of Aqueous Phenol at a Glassy Carbon Electrode", Can. J. of Chem. Eng., 68巻 (1990年12月)、997~1001頁を参照されたい。廃液の電解酸化が、化学的処理又は熱処理より有利な点は、操作が容易であること、デザインの簡潔性及び比較的小さい装置スペースを必要とすることである。電気分解は、強力な化学オキシダントの扱いを必要とする酸化処理法と比較すると、操作するのが比較的安全であるとも考えられている。

【0005】 しかしながら、多くの既知の、廃水中溶質の電気分解酸化法に伴う多くの課題及び欠点がある。こ 50

のような課題の一つは、一部は、このような電気分解法に用いられる陽極を構成する特定材料からおこるようである。大部分の陽極材料は、電気分解酸化において、特に厳しい化学的環境において使用する間に徐々に腐蝕される。典型的陽極、例えば、白金、二酸化ルテニウム、二酸化鉛及び二酸化スズの腐蝕により、有毒性材料が環境へ流出することになる。第二に、非回収性金属資源が消費される。白金陽極は、伝統的電極の中では最も許容可能なものであった。実際には、電極からの白金の損失速度は極めて早いので、イオン交換のような金属回収方式が、法規制の理由及び経済的理由の両者の理由により、溶液から白金を除去するのに必要とされるであろう。このような方式は、さらに複雑となって全コストがより高くなるので電気分解酸化処理法の有用性が著しく制限されるであろう。

【0006】 電導性基板上の二酸化スズは、陽極として有望である；しかしながら、スズ／基板界面でおこることの電極の不動態化は、失敗例として引用されている。例えば、Koetz他、Journal of Applied Electrochemistry, 21 (1991), 14~20頁を参照されたい。また、多くの既知の陽極材料（例えば、白金）は、陽極の作用面上への吸着残渣層の形成により、各種の溶質（例えば、フェノール類）の電気分解酸化の際、汚染される傾向があり、そのため陽極の効率が低下し、その有効寿命が短縮し、その結果、処理時間が長びき、手待ち時間が増加し、そして電気分解法の全体の費用が高くなる。

【0007】 さらに、大部分の既知陽極材料は、電気分解酸化に用いた場合、望ましいエネルギー効率より低い効率を示し、典型的に用いられる電流密度で望ましい結果を達成するためには、比較的長い時間と比較的大量のエネルギー消費を必要とする。また、多くの典型的陽極の作用面で電流密度を高めることにより電気分解酸化速度を高める試みがなされた場合、陽極のエネルギー効率が相当量低下することが多く、このことは、電流密度を高めることにより酸化速度を改良するための努力を少くとも部分的に相殺し、そして必要とされるエネルギー消費量が増加する。

【0008】 工業廃液中に存在する広範囲の各種溶質を処理する試みに関し、従来の電気分解酸化法の別の欠点は、このような試みに普通用いられる陽極、例えば、白金陽極は、ある種の溶質を処理する場合エネルギー効率が悪いので、これらの陽極は、このような溶質、例えば、各種の写真溶液中に含まれることが多いキレート形成性リガンド、例えば、ホスホネート類又はヒドロキカルボン酸類を酸化する際実際には効果的でないと考えられることがあるということが本願発明者等により判明していることである。

【0009】 また、いくつかの典型的な陽極を用いる電気分解法は、あるタイプの溶質に対してはある程度の効果を有するが、それは望ましい効果ではない。例えば、

3

溶解フェノール及びハロゲン化物イオンの混合物を含有する溶液を電気分解により処理するために典型的白金陽極を用いる試みは、フェノールの完全酸化という結果にはならないことが本願発明者等により判明している。むしろ、望ましくない副反応がおこり、そのため溶液から析出するハロゲン化炭化水素の生成の原因となり、したがって、電気分解酸化の試みの他にある別の手段を用いて取扱わなければならない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】したがって、溶液中の溶質の電気分解酸化法であって、前記の課題及び欠点を回避又は最少化するであろう方法に対するニーズが引き続き存在する。すなわち、以下のような方法が必要とされている：用いられる陽極それ自身が、有毒の又は非回収性金属資源材料を溶液中に放出しない；陽極が汚染し、そしてその有効性及び有効寿命を低下させる傾向がない；その陽極によれば、従来から典型的に用いられる電流密度及び典型的に用いられる電流密度より有意に高い電流密度の両者において、比較的高エネルギー効率で前記方法が実施可能となる；そしてその陽極によれば、エネルギー効率が良好で、しかも溶質の完全酸化を妨げるような広範な望ましくない副反応を引き起こすことなく、前記方法を広範囲の各種溶質に効果的に適応することが可能となる。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、環境中への排出がさらに許容可能なものに溶液をするための、溶液中溶質の処理方法であって、前記溶液を、電導性結晶性ドーピング化ダイヤモンドを含む陽極を用いて電気分解して、それにより溶質を酸化することを含んでなる方法を提供することにより前記のニーズに合致する。

【0012】本明細書で用いられるものとして、用語“電導性(*electrically conductive*)”とは $1\text{ M}\Omega\text{ cm}$ 未満の電気抵抗率を有することを意味するものとする。本発明方法に電導性結晶性ドーピング化ダイヤモンド陽極を用いると多くの利点が得られることが、予期又は予測せざることであったが判明した。前記陽極は、前記方法の使用中に汚染される傾向はない。前記陽極によれば、従来から典型的に用いられた電気密度及び典型的に用いられた電気密度より有意に高い電気密度の両者において、比較的高いエネルギー効率で前記方法が実施可能である。前記陽極によれば、エネルギー効率が良好でしかも溶質の完全酸化を妨げるような広範な望ましくない副反応を引き起こすことなく、前記方法を広範囲の各種溶質に効果的に適応することが可能となる。

【0013】さらに、ダイヤモンド陽極は、本発明方法により処理された溶液中に有毒又は非回収性金属資源材料を排出しない。

【0014】

【実施態様】環境中への排出がさらに許容可能なものに 50

溶液をするために溶液中溶質を電気分解酸化する既知方法と、本発明方法の唯一の本質的差異は、本発明方法に用いる陽極の性質にある。実質的にすべての他の点では、本発明は、既知方法と同一又は類似であることができる。本発明方法が既知の従来法と共通であることができる特徴及びパラメーターのリストの一部としては、例えば、以下が挙げられる：電極以外の全体的電解槽のデザイン；対電極、すなわち、陰極；電源及び電源への接続；電圧及び／又は電流制御装置；溶液搅拌装置及び溶液吸引排出装置；溶液流量（流速）；及び処理温度。

【0015】本発明方法に用いる陽極は、電源と直接接続した電導性結晶性ドーピング化ダイヤモンドの自立層もしくはフィルム（例えば、取りはずし可能な基板上にダイヤモンドを析出させ、統いて基板からそのダイヤモンドを分離することにより調製する）のみを含むことができるが、本発明陽極は、電導性基板上のドーピング化ダイヤモンドの層もしくはフィルムを含み、前記基板が電源と電気接続していることが好ましい。

【0016】ダイヤモンドフィルムの化学蒸着(CVD)は、各種レベルの精巧さで多くの様々な既知方法により行うことができる。大気条件下で、ダイヤモンドは従来の酸素-アセチレントーチから蒸着させることができる。この技法は、簡単でしかも比較的広い表面積の付着を可能とし、蒸着速度が速くそしてフィルム結晶形を良好に制御することができる。例えば、Okada等、J. Chem. Vap. Dep. 1 (1992) 157~180 を参照されたい。最近は、ダイヤモンドは、タンクステン基板上でこれらの液状前駆体のレーザー誘起反応性急冷により、シクロヘキサン及びデカリンから合成されている。Sharma等、Mat. Lett. 17 (1993) 42~48を参照されたい。

【0017】本発明方法において有用なダイヤモンド電極は、それらに十分な電導性を付与するためドーピングを必要とするので、プラズマ増強CVD(PECVD)ダイヤモンド蒸着法を利用することが好ましい。例えば、Ramesham, Thin Solid Films 229, (1993) 44~50を参照されたい。このようなフィルムの電気的特徴は、これらがミクロ電子工学の用途に用いられているので十分に解明されている。例えば、J. A. von Windheim等、J. Electro. Mat. 22 (4) (1993) 391~398 を参照されたい。本発明方法のいくつかの実施態様において電極として用いたPECVDダイヤモンドフィルムは、マイクロ波プラズマにより活性化したメタン及び水素ガスの混合物から製造したホウ素ドーピング化多結晶質ダイヤモンドである。この方法によるダイヤモンドフィルムの蒸着は当業者によく理解されている。例えば、Klages, Appl. Phys. A56 (1993) 513~526 を参照されたい。

【0018】主に商業上の利用可能性の理由の故に、ダイヤモンドフィルム蒸着の好ましい方法は、既知の熱フィラメントCVD(HFCVD)法である。例えば、Klages, Appl. Phys. A56 (1993) 513~526 を参照された

い。本発明方法のいくつかの実施態様において電極として用いる、前記方法により得られたダイヤモンドフィルムは、Advanced Technology Materials, Inc., 7 Commerce Drive, Danbury, CT 06810から市販されている。

【0019】合成ダイヤモンドフィルムの結晶形態は、広く変動することが示されており、多くのファクター（その二・三を述べれば、蒸着のために用いた技法、蒸着条件、フィルムを成長させた基板のタイプをはじめとするファクター）に影響される。広くいえば、X線回折、ラマン分光分析法、電子エネルギー損失分光分析法又はダイヤモンドの特性決定を行いやすい、他の分析技法のいずれかにより特徴づけられ、そして性質は主にダイヤモンドであるが、十分な電導性を付与するためにドーピング剤を含有することが示されるフィルムは、本発明のために意図された能力内で機能することが期待される。多くの各種結晶形態の電導性ダイヤモンドフィルムは、溶質の電気酸化処理に利用できるであろう。好ましい有用フィルムは、結晶形態が多結晶性であり、サブミクロン（極微少の、submicron）の範囲から大きい単結晶までの結晶サイズを有するものである。性質及び電気化学的応用を有效地に調整するファクターは以下に述べる。

【0020】有用なダイヤモンド電極材料の最も重要な性質の1つは電気伝導性である。十分な電導性がなければ、電気化学槽を駆動するのに必要な電圧が過渡となり、ある点で電気化学槽の操業は、厳しい電力消費及び高抵抗率の電極に伴う他の技術的困難さの故に全く経済的に実行不可能になるであろう。ドーピングを施さないダイヤモンドは、ドーピング剤不純物が存在しない大きなバンドギャップ（5.5 eV）の、透明な、絶縁体である。ドーピング剤不純物、例えば、ホウ素を適切なレベルで取り込むことにより、合成ダイヤモンド粒子及びフィルムの電導性を調整することができることが知られている。例えば、米国特許第5,216,249号（その開示は引用することにより本明細書中に包含する）を参照されたい。ダイヤモンドに電導性を付与するために用いられるドーピング剤のタイプは、ホウ素に限らず、例えば、米国特許第5,162,886号（その開示は引用することにより本明細書中に包含する）に記載されているような多くの他の元素、例えば、リチウム、ベリリウム、窒素、リン、イオウ、塩素、ヒ素及びセレンを含むことができる。しかしながら、ホウ素は、さらに電導形のダイヤモンド（例えば、米国特許第5,086,014号を参照されたい。この特許の開示は引用することにより本明細書中に包含する）及び $20\text{ m}\Omega\text{cm}$ 未満の抵抗率をつくり出すための、よく知られたそして普通に用いられるドーピング剤である。ドーピング化ダイヤモンドにおける、一般に有用な範囲のホウ素/炭素重量比は、約0.02～約 10^{-6} である。

【0021】電極アセンブリの総抵抗（resistance）は、その成分（電気的接触、基板、基板とダイヤモンド

10

20

30

40

フィルム間の界面）の電導性のみならず、またその成分の各々の厚さに依存する。その結果、ダイヤモンドフィルムに伴う電極抵抗の一部は、ダイヤモンドの電導性の変化と同時にダイヤモンドフィルムの厚さの変化により調整することができる。所定目的の抵抗を得るために、ダイヤモンドフィルム用の多くの組成物を配合することができる。抵抗は、フィルム厚さと比例して、そして電導率と逆比例して増加するであろうから、同様の抵抗を生じそして電気破壊の用途において有効利用するための望ましい性質を与えるであろう一連のフィルムを考案することができる。好ましい配合物は、 $3\mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ の範囲の厚さのフィルムであり、最も好ましい配合物は、 $10 \sim 100\mu\text{m}$ の範囲の厚さのフィルムであり、同時に“電力についての考察”についての以下の節で概説する電力についての要件に一致する抵抗率を有するものである。フィルムが薄すぎると、基板面を十分に覆うことができず、電極の有効表面積が有意に低減するかもしれない。対照的に、フィルムが厚すぎると、フィルムの抵抗率は、電極の厚さ方向の電力低下を引き起こし、そしてエネルギーは、電極の抵抗加熱の故に失われるであろう。極端な場合は、有意の抵抗を有する厚いフィルムは使用中に加熱そしてフィルムと基板の間の結合を損い、その結果フィルムが基板からはがれる。

【0022】基板の機能は、電極アセンブリ中を電流が流れやすくするための通路を提供し、そして薄いダイヤモンドフィルムのための機械的支持体を提供することである。多くの各種電導性基板を、電気化学変換にとって有用な電極アセンブリの形成に用いることができる。しかしながら、以下に述べる、基板の3つの特性が最も重要である。第一に、有用な電極の構成には基板の電導性が必須であり、ダイヤモンドフィルムについて先に述べたと同じファクターの多くが、基板の選択に適用される。基板材料の抵抗率及び適切な厚さを検討して、各種の電気化学方式に応用するのに適当な抵抗が得られるようにするであろう。例えば、 $10,000 \sim 1000$ オームの範囲の基板厚さ方向の抵抗は、電極アセンブリ全体の抵抗もまた $10,000 \sim 1000$ オームならば、低電流用途に用いることができるであろう。しかしながら、電極アセンブリの抵抗がこのように高いことは望ましくなく、電極アセンブリの抵抗についてのさらには好ましい範囲は、 $1000 \sim 10$ オームである。電極アセンブリの抵抗について特に好ましい値は1オーム未満であり、最も好ましくは1オーム未満であろう。基板の厚さ及び抵抗率の最適状況は、基板材料の機械的強度に依存するであろうが、基板の抵抗率が $20\Omega\text{cm}$ 未満～ $0.1\Omega\text{cm}$ 未満の範囲内である場合には、厚さは $0.5\text{mm} \sim 10\text{cm}$ の範囲内であろう。

【0023】基板の第二の特性及び第三の特性は密接に関連しており、ドーピング化ダイヤモンドを基板上に付着させるプロセスの結果としての界面形成が含まれる。

ある最近の報告によれば、高分解能電子顕微鏡により、熱フィラメント蒸着ダイヤモンド薄膜とシリコン基板の間の界面を調べ、そのような界面が複雑であることを具体的に示している (Jiang, N等、*Appl. Phys. Lett.* 1993, 63 (3), 328)。非晶質炭素層又は結晶性SiC層がダイヤモンドの核形成のために必要だという示唆は、Jiang等が、その両者がダイヤモンドとシリコンの間の界面中に存在することを明らかに示すまでは立証されていなかった。電気化学的用途のためには、この界面がダイヤモンド薄膜の基板への接着を促進し、そして基板とダイヤモンド薄膜の電気的接触を良好なものとすることができる。界面は一般に基板と薄膜を区別する物質であり、界面により基板と薄膜の接着が良好なものとなる。さらに、界面は電導性であるか又は極めて薄いので良好な電気的接触が達成され、界面形成の結果かなりの抵抗が生じることはない。電導性の安定な炭化物類を形成する金属は、ダイヤモンドの蒸着にとって良好な基板材料として広く認められている。この界面は、前記の接着及び電気的接触についての指針に一致する炭化物であることが一般に認められている。例えば、Mo, W, Ti, Cu, Co, Cr, Ni及びTiの次酸化物 (suboxide, 例えば、米国特許第4, 912, 286号に記載されているもの) は、いくつかの例であるが、本発明に有用な基板はこれらの金属にのみ限られない。事実、通常用いられる基板はp-タイプの、縮重的に (degenerately) ドーピング化されたSiである。このようなSi基板は、0. 1~0. 01Ωcmのオーダーの抵抗率を有し、したがって最も望ましい基板材料ではない。さらに好ましい基板は、安定な電導性界面 *

$$\text{電力} = (I)(R)^2$$

等式1は、電力消費が抵抗の二乗と共に増加し、通過電流に直接関連することを明らかに示している。ダイヤモンド薄膜電極での電圧降下は、ダイヤモンド薄膜の抵抗率及び厚さ、並びに基板の抵抗率及び厚さ、及び電極への接続における抵抗に依存する。以下の検討では、基板の電導率及び接触の性質は、電極アセンブリでの全体的な電圧降下に対しては無視できる程度の寄与しかしていないと仮定する。

【0026】電極での電圧降下は、10mA/cm²の電流密度では10~100Vの範囲の値まで増加するので、電力消費は極めて大きく、相当のエネルギーが失われて抵抗加熱となる。原理的には、1MΩcm未満の抵抗率を有するダイヤモンド薄膜は、その薄膜が存在する基板が十分に高い電導率を有し、薄膜厚さが低い (5μm未満) 細り、溶質の電気化学処理用の電極としての用途がある。

【0027】さらに好ましい形の電極は、100Ωcm未満の抵抗率、及び100mA/cm²の電流密度で1V未満の電極での電圧降下を示す厚さを有するダイヤモンド薄膜を使用する。このような電極は、適当な電流密度

*を介してダイヤモンドへの良好な接着性、高電導率を有し、最適の場合、非-電気化学的活性であるか、又は処理溶液と接触する基板の任意の部分を保護する不動態性薄膜を形成するであろう。このような金属の例は、Ti, Ta, Zr又はNbである。Tiのような金属は、電解質溶液との接触が金属基板を有意に腐蝕することがなく、そして電気化学処理の際の電解質の基板との接触から生じる基板不良についての問題を軽減するであろうから理想的である。

10 【0024】本発明にとって、電源から基板への電気的接続が良好なことは、電極アセンブリを流れる電流を適度に制御するために必要である。概して、電導性基板の裏側への電気接触を容易にし、そして電流を、電流もしくは電圧制御ユニット、例えば、電位可変器セル又は他の形の電源から、基板及びダイヤモンドを介して通過させるのに役立つであろう手段が望ましい。好ましい形の接続としては、電導性エポキシ、例えば、銀エポキシ (銀エポキシによれば電線又は他の電流運搬材料を基板にしっかりと固定することができる) によるか、又は電極アセンブリと電流運搬材料間に圧力を加えることにより電流運搬材料への直接の物理的接觸によるものであってもよい。理想的には、特に露出された材料が、電解質溶液による腐蝕効果の影響を受けない場合には、基板が電源との接触及びダイヤモンド薄膜への接着により電流運搬材料として作用する1片のアセンブリが、最も強いかつ有用な形の電極アセンブリを提供するであろう。

【0025】電力消費は、以下のように抵抗 (R) と電流 (I) を含む簡単な等式を用いて算出することができる：

$$(等式1)$$

で、抵抗加熱から生じる電力損が僅かな状態で機能するであろう。最も好ましい形の電極は、0. 1Ωcm未満の抵抗率を有し、電流密度 1A/cm² で、電極での電圧降下が0. 1V未満となるような厚さを有するであろう。

【0028】本発明において有用なものとして述べた電極アセンブリは、各種の電気化学槽で、そして多くの形態で用いることができる。広い意味では、望ましい電気化学反応を達成するために用いられる基本的要素は、前記のようなダイヤモンド陽極及び陰極であり、陰極は、ステンレススチール、各種の炭素の同素体、貴金属、例えば、PtもしくはAu, Ni, Ta及びTi、又はチタンの次酸化物をはじめとする (しかし、これらに限定されない) 、対電極として普通に用いられる任意の多くの材料から構成されてよい。また必要なものは、電極電圧もしくは電流又はその両者の制御を可能とする電源への接続、及び望ましい電気化学反応を達成するのに必要な電圧又は電流を供給する電源である。有用であるが必須ではない別の成分は、陽極及び陰極を通過する溶液を流して、電気化学反応を受ける目標の溶質又はその分解生成物の一定濃度を保持するような手段である。このよ

うな装置は、溶質の望ましい流れを電極の方へ向けることが可能でそして最適速度の望ましい反応を容易にする、任意の数の各種構成のポンプであることができる。

【0029】概して、本発明は、各種構成で用いることができる。本発明の電気化学セルは、単一室セルとして、又は陽極と陰極が膜で仕切られた分割セルとして作動してもよい。最も簡単な実施態様は、単一室セルである。例えば、炭素、水素及び酸素からなる有機化合物の電気焼却炉を考えられたい。単一室セルでは、陽極と陰極を隔てるバリヤーがなく、したがって溶質は陽極と陰極間を移動するのに制限を受けない。このような単一室方式は1つの重大な欠点を有する。望ましい電気分解反応において陽極で酸化された溶質がその後陰極で還元されて逆反応をおこすかもしれない。混合物中の成分（複数であってもよい）を再循環させる結果となる可逆性酸化／還元反応は望ましくない。このような循環は、不活性なそして十分に酸化された生成物の正味の酸化の到達点への進行を遅延させる寄生的(parasitic)電流を生じさせる。しかしながら、大部分の電気酸化分解反応は、C-H及びC-C結合の破壊並びにC-O及びO-H結合の形成を含み、生成物中の酸素量が増加する結果となる。酸化反応もしくは還元反応を伴う大分子の転位は容易でなく、大きい過剰電圧を必要とすることが多い。このような酸化反応は、一般に、陰極での単純な還元により可逆性とはならない。したがって、いくぶんの寄生的電流が期待されるかもしれないが、電気分解反応の性質は、このような可逆反応が非効率性に有意に寄与しないであろうことを意味する。溶質の酸化生成物の再循環による大きい寄生的電流を妨げる助けとなる別の因子は、還元電圧での水溶液の減極効果である。水が減極剤として作用し、いくつかの酸化生成物がさらに有意の速度で還元されている陰極が極度に低い電圧に到達するのを防いでいる。

【0030】2室セルにおいては、隔壁体を陽極と陰極の間に挿入し、この隔壁体はあるタイプのイオン種のみを陽極液から陰極液へ又はその逆方向へ通過させることができる。膜の機能は、陽極液と陰極液がバルク(bulk)混合することなく電気的中性を保持することである。2室セルの利点は、陽極液及び陰極液に含まれる溶質を空間的に制御する能力から生じるものである。適切に選ばれた膜を備えた2室セルは、再循環反応がおこるのを防げ、それにより寄生的電流量を制限する。さらに、2室セルは、追加のプロセスの制御を可能にする。例えば、水以外の減極剤を、陰極液中へ導入してもよく、陽極室中の減極剤の酸化の問題が生じることはない。また、適当な膜を用いれば、その膜を通過して移動するイオンの性質を制御することができる。陽極液中に金属カチオンがあり、陽極上への沈殿が望ましくない場合を想像されたい。アニオン交換膜を用いて、膜を介する金属カチオンの交換を制限し、そして単一室セルなら

ばおこったである。メキシ反応を妨げることができる。

【0031】しかしながら、2室セルもまたある種の欠点を有する。主な欠点は、用いられる膜により引起される制限と関連する。膜の耐久性が主な問題である。膜不良の主な形態は、汚染(Iowl)によるものである。電気分解中、ポリマー材料をはじめとする各種の有機化合物が生成する。これらの生成物は、これらの前駆体より溶解性が劣ることが多く、膜表面上に析出することが多い。膜表面上の有機材料の堆積は、膜を通ってイオンが流れる孔をブロックする傾向があり、したがって抵抗増加がおこる。汚染した膜を長期間使用すると、最終的には故障がおこり、膜は正しく機能しなくなる。したがって、膜は寄生的電流を減じるのに役立つ一方、汚染の結果として、新たな問題がおきる。

【0032】単一室セル及び2室セルの使用についての先の記載が与えられた場合、簡易という立場からは、単一室セルの使用が好ましい。しかしながら、任意の所定条件でもし溶質の再循環による寄生的電流を最低まで低減させるべきであり、プロセスに対する制御をより良好なものとすべきだとさらなる問題があるならば、より好ましい形態は2室セルであるかもしれない。

【0033】セルの基本的構成に加えて、他の因子が、セルが用いられる形態を決定するであろう。溶液が電極を1回のみ通過するように構成してもよく、溶質が電極を通過する時間内に望ましい程度の分解がおこるように設定されるであろう。他の構成は、処理溶液の一部はセルを介して再循環し、他の部分はある他のゾーンに取り除かれるような部分循環方式を有するものである。好ましい形態は、電気分解の目的に直接依存するであろう。

溶質の完全な分解のためには、バッチ方式又は再循環方式が最も都合がよく、溶質を1回以上セル内を通過させると、溶質がさらに完全に分解する確率度が増し、処理溶液を流すことにより、電極近傍の消耗ゾーン(すなわち、溶質濃度が、バルク濃度より有意に低い領域)が最少化され、そのため電気分解中最高効率を保持することができるためである。各通過ごとにさらなる酸化反応がおこり、溶質及び分解生成物がさらに酸化されるであろう。もし電極が十分に大きく、そして十分な時間を用いれば、溶質を適切に最終的に除去することができる。

【0034】任意の溶液中の望ましくない化学品を分解するのに、電気化学的焼却を実際に適用するには、多くの必須要件を必要とする。例えば、1つの絶対的に必須の成分は、酸化還元に効果的であり、したがって溶液から望ましくない化学品を除去するのに効果的である電極である。電気化学的酸化又は還元(反応次第)についての電極活性という基本的性質なしには、電気分解法は不可能である。活性に加えて、電極は、ある一定時間内に溶質の分解を可能にする電流密度で、ある相当部分の活性を保持しなければならない。化学品が溶液から除去される速度は、ある一定時間内に通過する電流量及び

11

電極のサイズに関連するの、電流密度は、所望反応がおこる速度を決定すること多い。電流密度は、以下の*

$$\text{電流密度} = \text{電流} / \text{電極面積}$$

実用的であるためには、電気化学焼却技法は、溶質が発生する速度より早いか又は等しい速度で溶質を分解する能力を有しなければならない。実際の実施速度は、各プロセスについて別々に決定され、そしてバッチ、インライン又はそれらの組合せとして設計することができる。あるプロセスは連続的でないので、処理速度は溶質が発生する、時間平均速度により決定することができる。

【0035】電流密度について、等式2より分かるように、溶質が発生する時間に亘るタイムスケールで溶質を処理する問題に関して用いられる2つの制御パラメーターが本質的に存在する。他のパラメーター、例えば、温度、流速及び問題の反応の動力学は、溶質を処理することができる速度に影響する。流速及び温度を調整すると、反応速度を制御することができ、そして反応の動力学は、所定の電極表面及び溶液マトリックスで固定化され、一般的に影響を与えるのは困難である。しかしながら、電流密度については、印加電流又は電圧及び電極面積は、最も考慮すべき重要な事柄である。制御するための最も単純なパラメーターは、印加電流又は電圧である。印加電流又は印加電圧を増すことにより、溶質が分解される速度に直接影響することができ、したがって、問題の方式を十分に活かす分解速度を達成することができる。しかしながら、電流パラメーターは、いくつかの実際上の欠点及び限度（制限）を有する。1つの限度は、電流密度の相関としてのエネルギー効率の変動に関する。比較の目的のため、エネルギー効率とは、溶液中の溶質の所定量において所定の変化を与えるのに必要なクーロン数として本明細書では広く定義する。最良の条件下でさえも、溶質を分解できる速度についての実際上の限度、及び電流密度の増加に伴う分解速度の増加に対する、相当する限度が存在する。実際上の限度はいくつかのパラメーターに依存するが、しかし最重要の因子は溶質を電極に配送する速度（物質移動）、及び溶質が電極表面で分解することができる最高速度（動力学上の限度）である。物質移動は、例えば、電気化学フローセルにおける流速を制御することにより調整することができる。しかしながら、電極表面での反応速度が、物質移動限度と比較して遅いならば、この反応は“動力学的に制御されている”といわれ、物質移動速度を増加させることにより有意には影響されないであろう。多くの電気分解反応では、化学結合が破壊され、大分子の転位反応がおこる。このような転位は、単純な、单一電子移動反応（single-electron-transfer reactions）よりもはるかに遅いことが多い。ダイヤモンドフィルム電極についての多くの我々の研究によれば、流速の変化（物質移動を変化させるための）は、溶質が分解される速度に有意の影響を与えない。分解効率が流速に依存しないということ

50

12

* 単純な等式による電流と関連づけられる：

(等式2)

は、これらの反応については、電気分解する際“動力学的に制御された”条件下で操作していることを示している。その結果として、各種の分解反応がおこる速度は、電流密度及び電極電圧に強く影響される。一方、いくつかの理由により、物質移動は、制限工程となり、電流密度の増加に伴う分解速度の増加は、臨海電流密度に達した後に、有意に低下するであろう。

【0036】制御できる第二のパラメーターは、電極表面積である。蒸着法及びパラメーターを変更することにより、結晶サイズを、したがってダイヤモンドフィルム電極の粗さ（roughness）を制御することが可能である。電極面積の測定は直接的のようであるが、顕微鏡を用いて測定した表面積が、実際の電極表面積と等しいものとすることはできると仮定するならば、電極の表面特性は間違った結果を与えるかもしれない。もし、電極が完全に平面であるならば、顕微鏡を用いて測定した幾何学的面積は、電極表面積について明確な値を与えるであろうし、電流密度は電極表面の本体を通して均一になるであろう。しかしながら、電極表面が滑らかでなく、かなりの粗さが表面に存在するならば、測定された顕微鏡による幾何学的面積は、真の電極表面積より低い評価となり、算出される電流密度は高く評価されるであろう。粗い電極表面は電極全体を通じて非均一の電流密度を生じるであろうから、状況は實際さらに複雑である。粗い電極はピークと谷を表面中に有するであろうし、電流密度はピーク域近辺で最高で、谷で最低になるであろう。鋭角の末端表面点は最高の電流密度を有するであろう。その結果、電極表面上のある部分は、算出電流密度より高い電流密度下で作用し、そしてある領域は算出電流より低い電流密度で作用するであろう。

【0037】高表面積電極は、反応がおこることができる電極表面をより多く提供できるので、粗い電極表面を有することは有利である。多結晶性ダイヤモンドフィルムは、本来その表面が粗く、その結果、電気化学方式に用いるためには優れた表面積特性を与える。電極表面積に加えて、電気化学セルのデザインにより生じる電流密度の変動についても考慮しなければならない。電流は、陽極と陰極の間に流れるので、最も均一な電流密度分布を得るために電極の位置は、重要である。ダイヤモンドフィルム電極を含有する電気化学セルは、陰極を、任意の数の斜めの位置においていた状態で機能するであろうが、好ましい配置は、陰極表面を、ダイヤモンドフィルムの面と平行にした状態である。さらに、最高の操作形態のためには、陽極と陰極の直接接続、もしくはショートさせるような通路を生じさせることなく、電極間隙をできるだけ小さく保つ。概して、数センチメートルを超える大きい電極間距離は許容される。さらに好ましい電極

間間隙は、 $1.0\text{ nm} \sim 0.1\text{ mm}$ の範囲内であり、最も好ましい状態は電極間間隙が $0.1\text{ mm} \sim 5\text{ mm}$ の範囲内にあることである。動力学、電流密度及び電極面積についての検討を考慮すると、本発明は、電流密度が約 $1.0\text{ A/cm}^2 \sim 1\text{ mA/cm}^2$ 、流速/セル体積比が約 $0.001 \sim 1.00$ であり、電極表面積が顕微鏡により測定した幾何学的電極表面と等しいか、又はそれより大きい状態で有用となるであろう。しかしながら、さらに好ましい状態は、電流密度が $1\text{ A/cm}^2 \sim 20\text{ mA/cm}^2$ の範囲であり、流速/セル体積比が $1.0 \sim 0.01$ であり、電極表面積が顕微鏡により測定した幾何学的電極表面より大きい場合であろう。本発明の最良形態は、電流密度が $5.0\text{ mA/cm}^2 \sim 6.00\text{ mA/cm}^2$ であり、流速/セル体積比が $1.0 \sim 1$ の範囲であり、電極表面積が、顕微鏡で測定した幾何学的電極面積を十分に超えて（少くとも2倍）いる場合である。

【0038】本発明方法は、環境への廃棄についての溶液の許容性を改良するための電気分解酸化を受けやすい溶質を含有する任意の溶液に有利に適用することが可能である。多くの各種工業廃液（例えば、紙パルプ工業、染料製造業、写真仕上げ業等）は、本発明方法による処理で利益を受けることができる。これらの多くが、又はこれらの大部分が水溶液である。

【0039】このような溶液中の、多くの異なる溶質（有機と無機の両者）は、本発明方法による有利な処理を受けやすい。本発明による処理から特に利益を受けることができる多くのものの中で、あるタイプの化合物としては、例えば、フェノール類；ハイドロキノン類；クリコール類；フェニレンジアミン類；フェニドン類；アミノアルコール類；シアニド類；ヒドロキシメチルベンゼン類；カルボン酸類；キレート形成剤、例えば、ホスホネート類、アミノカルボン酸類、ヒドロキシカルボン酸類；アルデヒド放出剤、例えば、ヘキサメチレンテトラアミン及びグルタルアルデヒドビスーアルファイト；及びこれらの混合物が挙げられる。

【0040】本発明方法を用いると特に利益を受けることができる特定の工業は写真仕上げ業である。ハロゲン化銀写真要素の処理に用いる数多くの異なる溶液、例えば、現像液、定着液、漂白液、漂白一定着液、安定剤及び水洗浄溶液、並びにこれらの混合物は、本発明方法により有利に処理することができる。このような写真処理溶液は、 $1\text{ ppm} \sim \text{数千 ppm}$ の範囲の濃度の広範囲の化学品を含有する。これらの構成物の多くは電気化学酸化を受けやすい。本発明方法は、これらの溶液中に存在する、広範囲の有機溶質及び無機溶質の両者の酸化に対して高効率を示す。

【0041】デザイン及び操作の簡略化のために、プロセスにいずれの化学品も添加することなく写真処理溶液の電気分解を行うのが好ましい。写真処理溶液は、典型的に支援電解質を導入することなく電気分解を行うのに

十分なイオン強度を有する。他のタイプの溶液では、そのような場合とそうでない場合があり、処理されるべき溶液を電導性にするために、さらに電解質を添加するのが望ましいか又は必要であるかもしれない。電解質は強力であること（すなわち、溶解の際、実質的に完全にイオン化する）が好ましい。強力な電解質としては、 HNO_3 、 HClO_4 、 H_2SO_4 、 HCl 、 HI 、 HBr 、 HClO_3 、 HBrO_3 、アルカリ水酸化物、アルカリ土類水酸化物（例えば、水酸化カルシウム）及び大部分の塩（例えば、塩化カルシウム及び塩化ナトリウム）が挙げられるが、これらに限定されない。さらに好ましくは、電解質は、水酸化ナトリウム、硫酸ナトリウム、塩化カルシウム、塩化ナトリウム、水酸化カルシウム及びこれらの混合物から選ばれる。電解質は任意の適切な形態で添加してよい。例えば、電解質が固体ならば、電解槽に侵入する前に、又は実際に電解槽中で、処理されるべき溶液に溶解してもよい。または、電解質は、別の容器中に溶液として溶解して貯蔵してもよい。電解質溶液を次に必要に応じて電解槽に添加する。もし電解質が液状であるならば、必要に応じて、そのまま又は希釈溶液の形で電解槽に添加してもよい。

【0042】写真処理溶液を電気分解する最適形態は、処理排液を直接、環境へ廃棄できることである。このことを達成するために、pHを、下水管コードに合致した範囲に調整することが必要であるかもしれない。現像液は、典型的に 10.5 より上のpHを示すので、このことは、廃棄するための許容値までpHを低下させるよう酸を導入することを意味する。pH調整は、望まれる結果に依り、電解後又は電解中に行うことができるであろう。ある場合は、最適形態操作は、多くの異なるプロセスからの廃液を合せそして混合廃液について電気分解を行うことであろう。

【0043】本発明方法により有利に処理されているある特定の写真処理溶液の例は、Eastman Kodak Company, USAから市販され、KODAK（登録商標）Processとして知られている溶液、すなわち、E 6 第1現像液；E 6 カラー現像液；RA 4 カラー現像液；RA 100 カラー現像液；C 4 1 カラー現像液；RP X-OMAT 現像液；R 3 第1現像液；R 3 カラー現像液；6 1 FN 定着液；C 4 1 漂白剤；C 4 1 プロセスの漂白工程に続く洗浄工程；C 4 1 プロセスの定着工程に続く洗浄工程；及び黑白写真現像工程の定着工程に続く洗浄工程からの洗浄水であってシーズニングされた（すなわち、写真処理において幾分使用されている）溶液である。

【0044】以下の例は、本発明方法のいくつかの具体的な実施態様をさらに説明するためのものである。ある場合には、本発明方法が、本発明の範囲外の方法と比べ有利であることを説明するための比較例もある。実施例において、電気化学フローセルを用いると述べている場合は、特に断らない限り、そのセルは、ダイヤモンド電極

15

用ポリ塩化ビニル (PVC) ホルダーを備えた、市販の单一室電気化フローセル (ElectroCell AB Micro Flow Cell, Box 7007, S-183 07, Taby Sweden, Electrosynthesis Co., Inc., Lancaster, NYより市販) であった。縮重的な (degenerately) ホウ素ドーピング化、(100) 単結晶シリコンウェーハ (0.76 mm厚さ) 上に蒸着した、ホウ素ドーピング化多結晶質ダイヤモンドフィルム (約2~5 μm厚さ) を陽極として用いた。これは、Advanced Technology Materials, Inc., 7 Commerce Drive, Daubury, CT 06810より市販されている。このダイヤモンドフィルムの抵抗率は、1000~10,000 ppm の範囲のホウ素濃度で、100 mΩcm 未満であった。シリコンウェーハの抵抗率は 20 mΩcm 未満であった。ダイヤモンドフィルムは、シリコン上に約 800°C で熱フィラメント化学蒸着により付着させた。クーロンメーターを備えた高電流電位可変器への電気的接触は、電極アセンブリの裏側を介して、多重ストラップド銅電線をシリコン基板へ、市販の銀エポキシ (Epo-Tek H20E, Epoxy Technology Inc.) を用いて固定することにより行った。溶液の、電極の裏側へのリークを、RTV シリコーンを用いて最少にして、ダイヤモンド電極と PVC ホルダー間の臨界面を密封した。見かけの表面積が約 3 cm² の陽極を、12 cm² のステンレススチール陰極と並行面となるように固定した。ナイロンクリーン乱流プロモータを陽極と陰極の間に置き、電極間隙を約 5 mm とした。チタン基板上の、みかけ作用面積 12 cm² の白金層からなる陽極を用いた以外は、同一タイプのセルを比較例において用いた。この陽極は、Electrosynthesis Co., Inc., Lancaster, NY から市販されている。

【0045】例において、電気化学ビーカーセルを用いたと述べた場合、このセルは標準の 50 mL Pyrex ビーカーを含むものであった。#9ゴムストッパーをビーカーの頂部に挿入したが、そのストッパー中に孔をあけて電極と適合させた。陽極は、縮退のホウ素ドーピング化 (100) 単結晶シリコンウェーハ上に蒸着させた、厚さ約 2~5 μm の、ホウ素ドーピング化多結晶質ダイヤモンドフィルムであった。このダイヤモンド面の見かけの表面積は約 0.5 cm² であった。ダイヤモンド

10

20

30

16

フィルムの抵抗は、1000~10,000 ppm のホウ素濃度で、100 mΩcm 未満であった。シリコンウェーハの抵抗率は 20 mΩcm 未満であった。このダイヤモンドフィルムは、マイクロ波プラズマエンハンスト化学蒸着法によりシリコン上に蒸着させた。電極アセンブリへの電気接触は、銅ワニロクリップを、電極アセンブリの一端に結合し、その後そのワニロクリップを市販のホワイトエポキシ (Dexter Corporation, Epoxy-Patch, IC White) を用いて被覆することにより電気化学的又は化学的浸蝕を受けないように保護することにより行った。陰極は、1 mm 直径のステンレススチールの電線であった。電極間隙は 5~10 mm の範囲内であった。例は、セパレーターを用いず一定電流で実施した。磁気攪拌により攪拌を行った。電極の性能を、化学的酸素要求量 (COD) 及び溶解有機炭素 (DOC) の減少量を、通過した電荷の相關として測定することにより決定した。

【0046】Kodak (登録商標) process E6 シーズニング化第一現像液タンク流出液 30 mL を、ぜん動ポンプを用い 1 分間 200 mL の速度で電気化学フローセル内を循環させた。この混合物を 310 mA の一定電流で電気分解した。ダイヤモンド陽極の見かけ表面積は 3.1 cm² であり、その結果電流密度は 100 mA/cm² となつた。この電流密度でのセル電圧は約 4.9 V であった。6.25 時間の間に、通過した総クーロン数は 8,140 であった。電極の性能は、通過電荷の相關としての化学的酸素要求量 (COD) 及び溶解有機炭素 (DOC) の減少量を測定することにより決定した。COD 及び DOC の初期値は、それぞれ 32,500 及び 8,465 ppm であった。電気分解完了時点では、COD は 7.3%だけ、DOC は 5.6%だけ減少した。

【0047】対照的に、比較の Pt-on-Ti 陽極を用いた場合は、有意に大量のクーロンにより、有意に少量の、COD 及び DOC 減少を生じ、したがって、典型的な電流密度において本発明方法のエネルギー効率が改良されたことを示している。結果を以下の第 I 表に示す。

【0048】

【表1】

第 I 表

| クーロン | ダイヤモンド-例 1 | | 白金-比較例 A | |
|--------|------------|---------|----------|---------|
| | ppm COD | ppm DOC | ppm COD | ppm DOC |
| 0 | 32,500 | 8,465 | 32,500 | 8,465 |
| 3,100 | 20,150 | 6,685 | | |
| 8,140 | 9,038 | 3,770 | | |
| 8,730 | | | 14,200 | 5,470 |
| 25,960 | | | 7,525 | 3,432 |

17

【0049】Kodak(登録商標) process E 6 シーズニング化カラー現像液タンク流出液 30mLを、ぜん動ポンプを用い1分間 200mLの速度で電気化学フローセル内を循環させた。この混合物を 310mAの一定電流で電気分解した。ダイヤモンド陽極の見かけ表面積は 3.1cm²であり、その結果電流密度は 100mA/cm²となった。この電流密度でのセル電圧は約 5.0Vであった。4.75時間の間に、通過した総クーロン数は 5,800であった。電極の性能は、通過電荷の相関としての化学的酸素要求量 (COD) 及び溶解有機炭素 (DOC) の減少量を測定することにより決定した。C*

10 【0051】
【表2】

第II表

| クーロン | ダイヤモンド-例1 | | 白金-比較例B | |
|--------|-----------|---------|---------|---------|
| | ppm COD | ppm DOC | ppm COD | ppm DOC |
| 0 | 19.050 | 4.541 | 19.050 | 4.541 |
| 5,800 | 3.800 | 1.433 | | |
| 18,560 | | | 7.350 | 2.466 |

$\Delta Q = 480 \mu C \rightarrow 1.6 Ah$
 $\Delta Q / 1560 mg \approx 5.15 Ah$

【0052】Kodak(登録商標) process RA 4 シーズニング化現像液タンク流出液 10mLを、ビーカーセル中で電流密度 200mA/cm² で電気分解した。23時間の間に、7,760クーロンの電荷が溶液中を通過した。COD及びDOCの初期値は、それぞれ 55, 550 及び 16, 915 ppm であった。電気分解完了時点では、COD及びDOC値は、それぞれ 9.9% 及び 9.8%だけ減少した。溶液の外観は、処理後、清澄で無色であった。したがって、典型的な電流密度より高い電流密度で、本発明方法は有効でありそしてエネルギー効率が高いことを示している。

【0053】Kodak(登録商標) process RA 4 シーズニング化現像液タンク流出液 10mLを、ビーカーセル中で電流密度 200mA/cm² で電気分解した。23時間の間に、7,860クーロンの電荷が溶液中を通過した。COD及びDOCの初期値は、それぞれ 36, 150 及び 10, 345 ppm であった。電気分解完了時点では、COD及びDOC値は、それぞれ 9.9% 及び 9.6%だけ減少した。したがって、典型的な電流密度より高い電流密度で、本発明方法は有効でありそしてエネルギー効率が高いことを示している。

【0054】Kodak(登録商標) process R 3 シーズニング化現像液タンク流出液 10mLを、ビーカーセル中で電流密度 200mA/cm² で電気分解した。24時間の間に、8,080クーロンの電荷が溶液中を通過した。COD及びDOCの初期値は、それぞれ 32, 180 及び 10, 500 ppm であった。電気分解完了時点では、COD及びDOC値は、それぞれ 9.9% 及び 9.6%だけ減少した。したがって、典型的な電流密度より高い電流密度で、本発明方法は有効でありそしてエネルギー効率が高いことを示している。

18

*OD及びDOCの初期値は、それぞれ 19, 050 及び 4, 541 ppm であり、電気分解中に、それぞれ 8.0% 及び 7.0%だけ減少した。

【0050】対照的に、比較の Pt-on-Ti 陽極を用いた場合は、有意に大量のクーロンにより、有意に少量の、COD及びDOC減少を生じ、したがって、典型的な電流密度において本発明方法のエネルギー効率が改良されたことを示している。結果を以下の第II表に示す。

10 【0051】
【表2】

第II表

20 【0055】Kodak(登録商標) process RP X-OMAT 現像液タンク流出液 10mLを、ビーカーセル中で電流密度 800mA/cm² で電気分解した。約 3.5 時間の間に、10,210クーロンの電荷が溶液中を通過した。溶液温度は、ビーカーセル上を外部水冷却することにより約 60°C 以下に保持した。溶液体積は、蒸発損失を補充するために必要に応じて支援電解質を添加することにより適当に一定値を保持した。COD及びDOCの初期値は、それぞれ 86, 000 及び 22, 400 ppm であった。電気分解完了時点では、COD及びDOC値は、それぞれ 9.9% 及び 9.8%だけ減少した。したがって、典型的な電流密度より高い電流密度で、本発明方法は有効でありそしてエネルギー効率が高いことを示している。

30 【0056】Kodak(登録商標) process 61F N シーズニング化定着液タンク流出液 10mLを、ビーカーセル中で電流密度 30mA/cm² で電気分解した。24時間の間に、3,610クーロンの電荷が溶液中を通過した。COD及びDOCの初期値は、それぞれ 35, 560 及び 1, 900 ppm であった。電気分解完了時点では、COD及びDOC値は、それぞれ 9.4% 及び 2.1%だけ減少した。定着液中のDOCの減少が比較的低いことは、大部分の電荷が、炭素種の濃度が有意に低下する前に、定着剤、チオサルフェートイオンを酸化するのに消費されたためと理解される。

40 【0057】濃度の高い写真処理溶液に加えて、さらに希釈された水洗溶液もまたホウ素ドーピング化ダイヤモンド陽極を用いて処理した。Kodakae Process : C-41漂白洗浄液、C-41定着洗浄液、及び Graphics Fix 洗浄液の溶液 100mLに、十分な Na₂SO₄ 固体を添加して 0.5M 硫酸ナトリ

ウム濃度とした。これらの溶液をポンプを用いて電気化学フローセル内を流速2 mL/minで循環させた。100 mA/cm² の電流密度を選んだ。印加電流は300 mA、陽極と陰極間で測定した電圧は5~7 ボルトの範囲内であり、通常約6 ボルトであった。電流をセルに印加する前に、試料1 mL を貯蔵溶液から採取し、DOC測定の初期点として用いた。さらに、試料をCOD測定のためにも採取した。電流を印加しそして反応の進行を、電解中、各種の時間間隔においてさらに3回試料を、そして動力学的分析のために時間濃度の概要を調べるために実験10の最後に1試料を採取することにより、モニターした。*

*【0058】同様の実験を、Pt-Ti陽極を用いて行ったが、各場合、Pt-Ti陽極と比較して本発明のダイヤモンド陽極については、DOC及びCODの除去効率は有意に良好であった。希釀溶液は、電気分解処理を受けにくいことが多いが、ダイヤモンド陽極により効率が高くなつたので、希釀溶液の処理が許容されうるようになった。

【0059】結果を以下の第III表に示す。

【0060】

【表3】

第III表

| 例 | 溶液 | 陽極 | 電流密度 (mA/cm ²) | 時間 (秒) | クーロン | DOC (ppm) | COD (ppm) | Pt (ng/mL) |
|------|-----------|--------|-------------------------------|-----------|-------|--------------|--------------|---------------|
| 8 | C-41定着洗浄液 | ダイヤモンド | 100 | 0 | 0 | 9.7 | 190 | |
| 8 | C-41定着洗浄液 | ダイヤモンド | 100 | 4800 | 1440 | 10 | 145 | |
| 8 | C-41定着洗浄液 | ダイヤモンド | 100 | 7200 | 2160 | 9.9 | 130 | |
| 8 | C-41定着洗浄液 | ダイヤモンド | 100 | 10800 | 3240 | 10.7 | 110 | 1 |
| 9 | C-41定着洗浄液 | ダイヤモンド | 100 | 0 | 0 | 14 | 240 | |
| 9 | C-41定着洗浄液 | ダイヤモンド | 100 | 3600 | 1080 | 10.4 | 102 | |
| 9 | C-41定着洗浄液 | ダイヤモンド | 100 | 7200 | 2970 | 8.8 | 47 | |
| 9 | C-41定着洗浄液 | ダイヤモンド | 100 | 10800 | 3240 | 9.2 | 53 | |
| 9 | C-41定着洗浄液 | ダイヤモンド | 100 | 14400 | 4320 | 6.6 | 51 | 2 |
| 比較例C | C-41定着洗浄液 | Pt | 100 | 0 | 0 | 16 | 255 | |
| 比較例C | C-41定着洗浄液 | Pt | 100 | 3600 | 4320 | 13 | 103 | |
| 比較例C | C-41定着洗浄液 | Pt | 100 | 10800 | 12960 | 11 | 64 | |
| 比較例C | C-41定着洗浄液 | Pt | 100 | 18000 | 21600 | 11 | 51 | |
| 比較例C | C-41定着洗浄液 | Pt | 100 | 21780 | 26136 | 12 | 51 | 160 |
| 比較例D | C-41定着洗浄液 | Pt | 100 | 0 | 0 | 12 | 258 | |
| 比較例D | C-41定着洗浄液 | Pt | 100 | 3600 | 4320 | 11 | 72 | |
| 比較例D | C-41定着洗浄液 | Pt | 100 | 7200 | 8640 | 11 | 65 | |
| 比較例D | C-41定着洗浄液 | Pt | 100 | 10800 | 12960 | 11 | 61 | |
| 比較例D | C-41定着洗浄液 | Pt | 100 | 14400 | 17280 | 11 | 53 | 150 |
| 10 | C-41漂白洗浄液 | ダイヤモンド | 100 | 0 | 0 | 100 | 440 | |
| 10 | C-41漂白洗浄液 | ダイヤモンド | 100 | 2700 | 810 | 72 | 345 | |
| 10 | C-41漂白洗浄液 | ダイヤモンド | 100 | 7200 | 2160 | 47 | 257 | |
| 10 | C-41漂白洗浄液 | ダイヤモンド | 100 | 10800 | 3240 | 38 | 150 | |
| 10 | C-41漂白洗浄液 | ダイヤモンド | 100 | 14400 | 4320 | 29 | 133 | 1 |
| 11 | C-41漂白洗浄液 | ダイヤモンド | 100 | 0 | 0 | 93 | 396 | |
| 11 | C-41漂白洗浄液 | ダイヤモンド | 100 | 3600 | 1080 | 63 | 333 | |
| 11 | C-41漂白洗浄液 | ダイヤモンド | 100 | 7200 | 2160 | 49 | 215 | |
| 11 | C-41漂白洗浄液 | ダイヤモンド | 100 | 10800 | 3240 | 40 | 180 | |
| 11 | C-41漂白洗浄液 | ダイヤモンド | 100 | 14400 | 4320 | 28 | 172 | 1 |

【0061】

【表4】

第III表(続き)

| 例 | 溶液 | 陽極 | 電流密度 (mA/cm ²) | 時間 (分) | クーロン | DOC (ppm) | COD (ppm) | Pt (ng/ml) |
|------|-----------|--------|-------------------------------|-----------|-------|--------------|--------------|---------------|
| 比較例E | C-41漂白洗浄液 | Pt | 100 | 0 | 0 | 118 | 582 | |
| 比較例E | C-41漂白洗浄液 | Pt | 100 | 3600 | 4320 | 110 | 453 | |
| 比較例E | C-41漂白洗浄液 | Pt | 100 | 7200 | 8640 | 103 | 426 | |
| 比較例E | C-41漂白洗浄液 | Pt | 100 | 10800 | 12960 | 97 | 409 | |
| 比較例E | C-41漂白洗浄液 | Pt | 100 | 14400 | 17280 | 92 | 381 | 66 |
| 比較例F | C-41漂白洗浄液 | Pt | 100 | 0 | 0 | 119 | 489 | |
| 比較例F | C-41漂白洗浄液 | Pt | 100 | 3600 | 4320 | 100 | 375 | |
| 比較例F | C-41漂白洗浄液 | Pt | 100 | 7200 | 8640 | 91 | 342 | |
| 比較例F | C-41漂白洗浄液 | Pt | 100 | 10800 | 12960 | 87 | 357 | |
| 比較例F | C-41漂白洗浄液 | Pt | 100 | 14400 | 17280 | 88 | 361 | 110 |
| 12 | 写真定着洗浄液 | ダイヤモンド | 100 | 0 | 0 | 86 | 936 | |
| 12 | 写真定着洗浄液 | ダイヤモンド | 100 | 3600 | 900 | 70 | 761 | |
| 12 | 写真定着洗浄液 | ダイヤモンド | 100 | 7200 | 2340 | 54 | 664 | |
| 12 | 写真定着洗浄液 | ダイヤモンド | 100 | 10800 | 3060 | 44 | 631 | |
| 12 | 写真定着洗浄液 | ダイヤモンド | 100 | 14400 | 4320 | 34 | 535 | 1 |
| 13 | 写真定着洗浄液 | ダイヤモンド | 100 | 0 | 0 | 86 | 898 | |
| 13 | 写真定着洗浄液 | ダイヤモンド | 100 | 3600 | 1080 | 71 | 866 | |
| 13 | 写真定着洗浄液 | ダイヤモンド | 100 | 7200 | 2160 | 56 | 714 | |
| 13 | 写真定着洗浄液 | ダイヤモンド | 100 | 10800 | 3240 | 43 | 707 | |
| 13 | 写真定着洗浄液 | ダイヤモンド | 100 | 14400 | 4320 | 31 | 661 | 2 |
| 比較例G | 写真定着洗浄液 | Pt | 100 | 0 | 0 | 98 | 893 | |
| 比較例G | 写真定着洗浄液 | Pt | 100 | 1200 | 1440 | 87 | 841 | |
| 比較例G | 写真定着洗浄液 | Pt | 100 | 8100 | 9720 | 84 | 821 | |
| 比較例G | 写真定着洗浄液 | Pt | 100 | 10800 | 12960 | 80 | 797 | |
| 比較例G | 写真定着洗浄液 | Pt | 100 | 14400 | 17280 | 77 | 730 | 180 |
| 比較例H | 写真定着洗浄液 | Pt | 100 | 0 | 0 | 97 | 936 | |
| 比較例H | 写真定着洗浄液 | Pt | 100 | 3600 | 4320 | 91 | 854 | |
| 比較例H | 写真定着洗浄液 | Pt | 100 | 7200 | 8640 | 85 | 711 | |
| 比較例H | 写真定着洗浄液 | Pt | 100 | 10800 | 12960 | 83 | 728 | |
| 比較例H | 写真定着洗浄液 | Pt | 100 | 14400 | 17280 | 80 | 651 | |

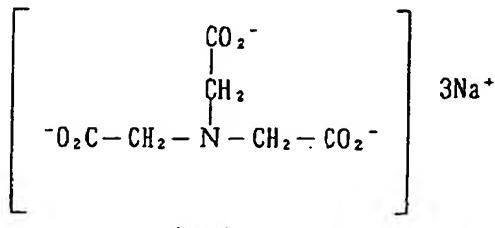
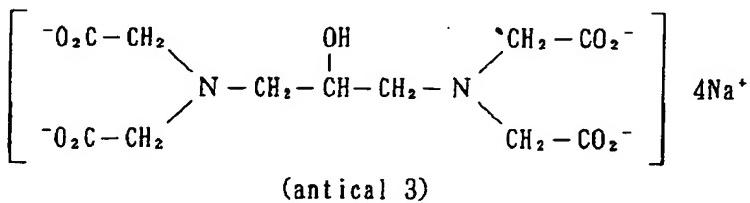
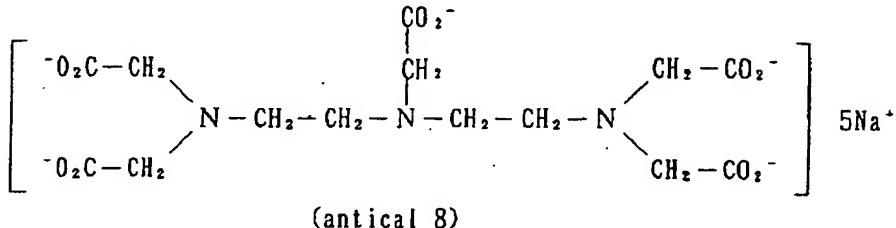
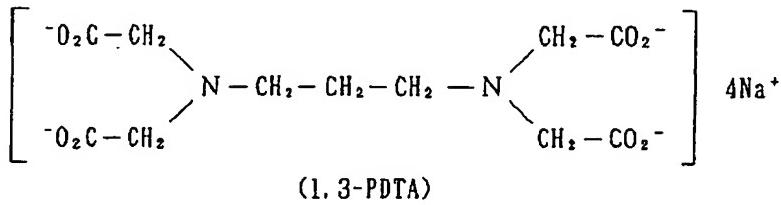
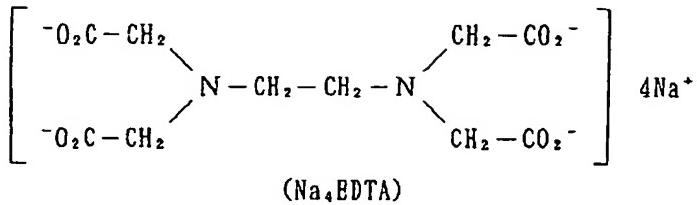
【0062】・0.5モル濃度の硫酸ナトリウム中に約1500 ppmのフェノールを含む水溶液60mLを、ぜん動ポンプを用いて、1分間200mLの速度で電気化学フローセル内を循環させた。この混合物を310mAの一定電流で電気分解した。ダイヤモンド陽極の見かけ表面積は3.1cm²であり、その結果電流密度は100mA/cm²となった。この電流密度でのセル電圧は約3.2Vであった。18時間の間に、17,800クーロンが溶液中を通過した。電極の性能は、通過電荷の相関としての化学的酸素要求量(COD)及び溶解有機炭素(DOC)の減少量を測定することにより決定した。COD及びDOCの初期値は、それぞれ3572及び941 ppmであった。電気分解完了時点では、CODは94%だけ、DOCは93%だけ減少した。・0.5モル濃度の硫酸ナトリウム中に約1500 ppmのフェノールを含む水溶液120mLを、ぜん動ポンプを用いて、1分間100mLの速度で電気化学フローセル内を循環させた。この混合物を155mAの一定電流で電気分解した。ダイヤモンド陽極の見かけ表面積は3.1cm²であり、その結果電流密度は50mA/cm²となった。この電流密度でのセル電圧は約4.5Vであった。20時間の間に、10,730クーロンが溶液中を通過した。電極の性能は、通過電荷の相関としての化学的酸素要求量(COD)及び

溶解有機炭素(DOC)の減少量を測定することにより決定した。COD及びDOCの初期値は、それぞれ3830及び850 ppmであった。電気分解完了時点では、COD及びDOCの両者は92%だけ減少した。電気分解中、少量の固体残渣を液体からろ別し、質量分析(MS)により分析した。MSによるこの固体の分析により、ナトリウムイオンを含有する無機材料の存在のみが示され；電子衝撃法、フィールドディゾープション法及び高速原子衝撃法をはじめとする3種類のMS技法を用いても有機残渣は検出されなかった。・0.5モル濃度の硫酸ナトリウム中の約14,250 ppmのハイドロキノン60mLを、ぜん動ポンプを用いて、1分間100mLの速度で電気化学フローセル内を循環させた。この混合物を150mAの一定電流で電気分解した。ダイヤモンド陽極の見かけ表面積は3.0cm²であり、その結果電流密度は50mA/cm²となった。この電流密度でのセル電圧は約4.5Vであった。38時間の間に、20,050クーロンが溶液中を通過した。電極の性能は、通過電荷の相関としての化学的酸素要求量(COD)の減少量を測定することにより決定した。CODの初期値は、23,531 ppmであり、電気分解中97%だけ減少した。

【0063】前記の電気化学フローセルを一定電流で用

23

いて、エチレンジアミン四酢酸の四ナトリウム塩 (Na_4EDTA)、ジエチレンジアミン五酢酸の五ナトリウム塩 (antical 8)、1, 3-ブロピレンジアミン四酢酸の四ナトリウム塩 (1, 3-PDTA)、2-ヒドロキシ-1, 3-ブロピレンジアミン四酢酸の四ナトリウム塩 (antical 3)、及びニトリロ*



【0065】試験溶液の出発濃度は、300~600 ppmの範囲の溶解有機炭素 (DOC) として測定された (Dohrmann (UV/過硫酸塩) DC-180 Carbon Analyzerで測定した炭素として)。溶液の40mL部分を、200mL/分の流速でフローセル内を再循環させた。100mA/cm² の電流密度は、他の電極材料と比較するための標準として選んだ。印加電流は300mA、陽極と陰極間で測定した電圧は5

50

*三酢酸の三ナトリウム塩 (NTA) (すべて0.5M Na₂SO₄ 中性溶液) の溶液を電気分解した。これらのキレートの構造は以下のとおりである：

【0064】
【化1】

25

を示した。その結果、処理すべき溶液の濃度を任意の所定時間に適当な操作パラメータを用いて予測することができる。

【0066】同様の実験を、比較の目的のために Pt-Ti陽極を用いて行った。各場合に、DOCの除去エネ*

26

*ルギー効率は、~~○~~ビング化ダイヤモンド陽極について
は有意に良好であった。結果を以下の第IV表に示す。

【0067】

【表5】

第IV表

| 例 | 溶質 | 陽極 | 電流密度 (mA/cm ²) | 時間 (秒) | クーロン | DOC (ppm) | Pt (ng/ml) |
|------|----------------------|--------|-------------------------------|-----------|------|--------------|---------------|
| 17 | Na ₄ EDTA | ダイヤモンド | 100 | 0 | 0 | 484 | |
| 17 | Na ₄ EDTA | ダイヤモンド | 100 | 900 | 220 | 409 | |
| 17 | Na ₄ EDTA | ダイヤモンド | 100 | 2700 | 810 | 295 | |
| 17 | Na ₄ EDTA | ダイヤモンド | 100 | 4500 | 1350 | 210 | |
| 17 | Na ₄ EDTA | ダイヤモンド | 100 | 7200 | 2160 | 129 | 23 |
| 18 | Na ₄ EDTA | ダイヤモンド | 100 | 0 | 0 | 449 | |
| 18 | Na ₄ EDTA | ダイヤモンド | 100 | 900 | 220 | 394 | |
| 18 | Na ₄ EDTA | ダイヤモンド | 100 | 2700 | 810 | 281 | |
| 18 | Na ₄ EDTA | ダイヤモンド | 100 | 4500 | 1350 | 176 | |
| 18 | Na ₄ EDTA | ダイヤモンド | 100 | 7200 | 2160 | 96 | 31 |
| 比較例J | Na ₄ EDTA | Pt | 100 | 0 | 0 | 476 | |
| 比較例J | Na ₄ EDTA | Pt | 100 | 900 | 1080 | 372 | |
| 比較例J | Na ₄ EDTA | Pt | 100 | 2700 | 3240 | 230 | |
| 比較例J | Na ₄ EDTA | Pt | 100 | 4500 | 5400 | 152 | |
| 比較例J | Na ₄ EDTA | Pt | 100 | 7200 | 8640 | 74 | |
| 比較例K | Na ₄ EDTA | Pt | 100 | 0 | 0 | 475 | |
| 比較例K | Na ₄ EDTA | Pt | 100 | 900 | 1080 | 355 | |
| 比較例K | Na ₄ EDTA | Pt | 100 | 2700 | 3240 | 208 | |
| 比較例K | Na ₄ EDTA | Pt | 100 | 4500 | 5400 | 124 | |
| 比較例K | Na ₄ EDTA | Pt | 100 | 7200 | 8640 | 60 | |
| 19 | 1,3PDTA | ダイヤモンド | 100 | 0 | 0 | 418 | |
| 19 | 1,3PDTA | ダイヤモンド | 100 | 900 | 270 | 347 | |
| 19 | 1,3PDTA | ダイヤモンド | 100 | 2700 | 810 | 243 | |
| 19 | 1,3PDTA | ダイヤモンド | 100 | 4500 | 1350 | 159 | |
| 19 | 1,3PDTA | ダイヤモンド | 100 | 7200 | 2160 | 55 | 18 |
| 比較例L | 1,3PDTA | Pt | 100 | 0 | 0 | 453 | |
| 比較例L | 1,3PDTA | Pt | 100 | 900 | 1080 | 353 | |
| 比較例L | 1,3PDTA | Pt | 100 | 2700 | 3240 | 237 | |
| 比較例L | 1,3PDTA | Pt | 100 | 4500 | 6480 | 159 | |
| 比較例L | 1,3PDTA | Pt | 100 | 7200 | 8640 | 84 | 1750 |
| 20 | Antical #3 | ダイヤモンド | 100 | 0 | 0 | 381 | |
| 20 | Antical #3 | ダイヤモンド | 100 | 1800 | 540 | 236 | |
| 20 | Antical #3 | ダイヤモンド | 100 | 3600 | 1080 | 147 | |
| 20 | Antical #3 | ダイヤモンド | 100 | 5100 | 1530 | 98 | |

【0068】

【表6】

第IV表(続き)

| | 溶質 | 陽極 | 電流密度 (mA/cm ²) | 時間 (秒) | クーロン | DOC (ppm) | Pt (dg/ml) |
|------|------------|--------|-------------------------------|-----------|------|--------------|---------------|
| 21 | Antical #3 | ダイヤモンド | 100 | 0 | 0 | 374 | |
| 21 | Antical #3 | ダイヤモンド | 100 | 900 | 270 | 303 | |
| 21 | Antical #3 | ダイヤモンド | 100 | 2700 | 810 | 203 | |
| 21 | Antical #3 | ダイヤモンド | 100 | 4500 | 1350 | 143 | |
| 21 | Antical #3 | ダイヤモンド | 100 | 7200 | 2160 | 54 | 3 |
| 比較例M | Antical #3 | Pt | 100 | 0 | 0 | 385 | |
| 比較例M | Antical #3 | Pt | 100 | 900 | 1080 | 261 | |
| 比較例M | Antical #3 | Pt | 100 | 2700 | 3240 | 141 | |
| 比較例M | Antical #3 | Pt | 100 | 4500 | 5400 | 74 | |
| 比較例M | Antical #3 | Pt | 100 | 7200 | 8640 | 27 | 790 |
| 22 | Antical #8 | ダイヤモンド | 100 | 0 | 0 | 340 | |
| 22 | Antical #8 | ダイヤモンド | 100 | 900 | 270 | 225 | |
| 22 | Antical #8 | ダイヤモンド | 100 | 2700 | 810 | 225 | |
| 22 | Antical #8 | ダイヤモンド | 100 | 4500 | 1350 | 119 | |
| 22 | Antical #8 | ダイヤモンド | 100 | 7200 | 2160 | 36 | 14 |
| 比較例N | Antical #8 | Pt | 100 | 0 | 0 | 417 | |
| 比較例N | Antical #8 | Pt | 100 | 900 | 1080 | 322 | |
| 比較例N | Antical #8 | Pt | 100 | 2700 | 3240 | 185 | |
| 比較例N | Antical #8 | Pt | 100 | 4500 | 6480 | 101 | |
| 比較例N | Antical #8 | Pt | 100 | 7200 | 8640 | 50 | 1730 |
| 23 | NTA | ダイヤモンド | 100 | 0 | 0 | 519 | |
| 23 | NTA | ダイヤモンド | 100 | 900 | 270 | 448 | |
| 23 | NTA | ダイヤモンド | 100 | 2700 | 810 | 330 | |
| 23 | NTA | ダイヤモンド | 100 | 4500 | 1350 | 220 | |
| 23 | NTA | ダイヤモンド | 100 | 7200 | 2160 | 147 | 4 |
| 比較例O | NTA | Pt | 100 | 0 | 0 | 501 | |
| 比較例O | NTA | Pt | 100 | 900 | 1080 | 376 | |
| 比較例O | NTA | Pt | 100 | 2700 | 3240 | 210 | |
| 比較例O | NTA | Pt | 100 | 4500 | 5400 | 119 | |
| 比較例O | NTA | Pt | 100 | 7200 | 8640 | 73 | 435 |

【0069】アミノカルボキシレート溶質の電気分解に及ぼす物質移動の効果に関する情報を得るために、流速の相関としての電流効率の測定を含む研究を行った。例17及び例18で用いたNa₄EDTA溶液と同一タイプの溶液40mLを、1つの試験では溶液流速を50mL/分とし、他の試験では100mL/分(例17及び例18の200mL/分の流速ではなく)とした以外は、例17及び例18と同様にして、ドーピング化ダイヤモンド陽極電気化学フローセルで処理した。異なる流速での動力学的データは、電流効率についての変動はほとんどなく、物質移動からの影響は最少の、動力学的に制御された一連の酸化反応であることを示した。物質移動制御プロセスについては、流速及び乱流の相関として有意の効率変動が期待される。我々の研究によれば、電流効率は流速には極めてわずかしか依存しないことが示され、アミノカルボキシレート溶質の電気分解は動力学的に制御されたプロセスであるという主張を支持するものである。

【0070】電流密度が、アミノカルボン酸キレートの電気分解酸化の進行に与える影響を測定するために、一

定の電流条件下で他の変数は一定に保持しつつ、電流密度を変動させた一連の試験を行った。例17及び例18で用いたNa₄EDTA溶液と同一タイプの溶液40mLを、ドーピング化ダイヤモンド陽極電気化学フローセルで、及び比較のPt-on-Ti陽極フローセルで、100mA/cm²の電流密度を用いる代りに、50, 200, 400及び800mA/cm²の電流密度で試験を行った以外は、例17及び例18並びに比較例I及びKとそれぞれ同様にして処理した。

【0071】各場合、本発明方法は、異なる電流密度においてエネルギー効率の変動はほとんどなく、典型的な電流密度より高い電流密度において本発明方法にはエネルギー上の不利な点は認められなかった。対照的に、50及び200mA/cm²における比較試験は、再びエネルギー効率がはるかに低かった。400及び800mA/cm²において、Pt-on-Ti陽極は、極端な量の気体が発生するので効率はさらに有意に減少するであろう。

【0072】結果を、以下の第V表に示す。

【0073】

【表7】

第V表

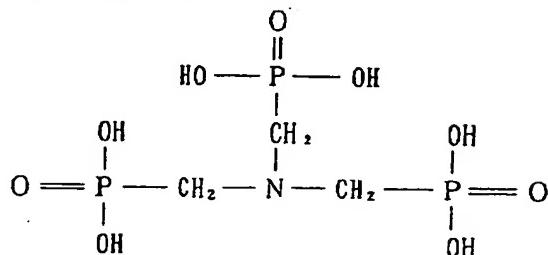
| | 溶質 | 陽極 | 電流密度 (mA/cm ²) | 時間 (秒) | クーロン | DOC (ppm) | Pt (ng/ml) |
|-------|----------------------|--------|-------------------------------|-----------|------|--------------|---------------|
| 25 | Na ₂ EDTA | ダイヤモンド | 50 | 0 | 0 | 502 | |
| 25 | Na ₂ EDTA | ダイヤモンド | 50 | 3600 | 540 | 348 | |
| 25 | Na ₂ EDTA | ダイヤモンド | 50 | 10800 | 1620 | 137 | |
| 25 | Na ₂ EDTA | ダイヤモンド | 50 | 18000 | 2700 | 123 | |
| 25 | Na ₂ EDTA | ダイヤモンド | 50 | 21600 | 3240 | 64 | |
| 26 | Na ₂ EDTA | ダイヤモンド | 50 | 0 | 0 | 483 | |
| 26 | Na ₂ EDTA | ダイヤモンド | 50 | 900 | 135 | 448 | |
| 26 | Na ₂ EDTA | ダイヤモンド | 50 | 2700 | 405 | 359 | |
| 26 | Na ₂ EDTA | ダイヤモンド | 50 | 4500 | 675 | 271 | |
| 26 | Na ₂ EDTA | ダイヤモンド | 50 | 7200 | 1080 | 144 | |
| 比較例 P | Na ₂ EDTA | Pt | 50 | 0 | 0 | 420 | |
| 比較例 P | Na ₂ EDTA | Pt | 50 | 1500 | 900 | 331 | |
| 比較例 P | Na ₂ EDTA | Pt | 50 | 3300 | 1980 | 263 | |
| 比較例 P | Na ₂ EDTA | Pt | 50 | 7200 | 4320 | 160 | |
| 比較例 P | Na ₂ EDTA | Pt | 50 | 10800 | 6480 | 85 | |
| 27 | Na ₂ EDTA | ダイヤモンド | 200 | 0 | 0 | 476 | |
| 27 | Na ₂ EDTA | ダイヤモンド | 200 | 900 | 540 | 337 | |
| 27 | Na ₂ EDTA | ダイヤモンド | 200 | 2200 | 1620 | 122 | |
| 27 | Na ₂ EDTA | ダイヤモンド | 200 | 4500 | 2700 | 39 | 16 |
| 28 | Na ₂ EDTA | ダイヤモンド | 200 | 0 | 0 | 322 | |
| 28 | Na ₂ EDTA | ダイヤモンド | 200 | 1200 | 720 | 111 | |
| 28 | Na ₂ EDTA | ダイヤモンド | 200 | 3600 | 2160 | 48 | |
| 比較例 Q | Na ₂ EDTA | Pt | 200 | 0 | 0 | 361 | |
| 比較例 Q | Na ₂ EDTA | Pt | 200 | 600 | 1440 | 252 | |
| 比較例 Q | Na ₂ EDTA | Pt | 200 | 1800 | 4320 | 119 | |
| 比較例 Q | Na ₂ EDTA | Pt | 200 | 2700 | 6480 | 72 | |
| 比較例 Q | Na ₂ EDTA | Pt | 200 | 3600 | 8640 | 47 | 1010 |
| 29 | Na ₂ EDTA | ダイヤモンド | 400 | 0 | 0 | 470 | |
| 29 | Na ₂ EDTA | ダイヤモンド | 400 | 900 | 1080 | 352 | |
| 29 | Na ₂ EDTA | ダイヤモンド | 400 | 1800 | 2160 | 270 | |
| 29 | Na ₂ EDTA | ダイヤモンド | 400 | 3600 | 4320 | 137 | |
| 29 | Na ₂ EDTA | ダイヤモンド | 400 | 5400 | 6480 | 76 | |
| 29 | Na ₂ EDTA | ダイヤモンド | 400 | 7200 | 8640 | 52 | 21 |
| 30 | Na ₂ EDTA | ダイヤモンド | 800 | 0 | 0 | 421 | |
| 30 | Na ₂ EDTA | ダイヤモンド | 800 | 900 | 2160 | 264 | |
| 30 | Na ₂ EDTA | ダイヤモンド | 800 | 1800 | 4320 | 163 | |
| 30 | Na ₂ EDTA | ダイヤモンド | 800 | 3600 | 8640 | 39 | 14 |

【0074】本発明の電気化学フローセルを用いて、2種類のホスフェート-担持キレートの溶液を電気分解した。これらのキレートは *antical 4* 及び *antical 5* と称し、これらの構造は以下のとおりである：

【0075】

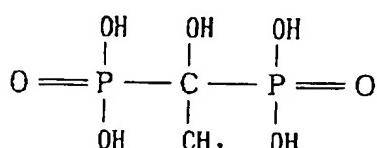
【化2】

30



(antical 4)

40



(antical 5)

【0076】*antical 4* 及び *antical 5* の溶液を 0.5M Na₂SO₄ で希釈して、400 ~ 900 ppm の DOC 含有量の使用溶液を調製した。これらの溶液の 40 mL を、約 200 mL / 分の流速で電気化学フローセル内を流動させ、そして 2 時間電気分解し

31

た。ダイヤモンド電極での電流密度は、電極面積を 3 cm^2 と仮定して 100 mA/cm^2 であった。 100 mA/cm^2 の電流密度を得るために、印加電流は 300 mA であった。溶液温度を実験中モニターし、実験の間中ほぼ 24°C に保持した。DOC分析用の試料を採取することにより、キレートの損量をモニターした。第1試料は、貯蔵溶液から採取し、溶液中の有機炭素の出発濃度を得た。電気分解実験中、さらに試料を採取し、最終試料は、実験完了後に採取した。

【0077】これらのデータを分析して、キレートの酸化から生じるDOCの正味の変化量を測定したが、動力*

*学的分析は、DOC損失について一次挙動を示した。ホスホネート含有アートは、酸化処理が特にしにくい。事実、白金-チタン陽極を用いる、対照実験では、antical 4又はantical 5のいずれの電解によっても、DOCの減少は実質的に全く認められなかつたが、一方、ダイヤモンド電極では、試験溶液のDOCを十分に低減した。

【0078】結果を、以下の第VI表に示す。

[0079]

【表8】

• 341

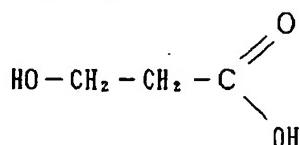
| 例 | 溶質 | 陽極 | 電流密度 (mA/cm ²) | 時間 (秒) | クー ロン | DOC (ppm) | Pt (ng/ml) |
|------|------------|--------|-------------------------------|-----------|----------|--------------|---------------|
| 31 | Antical #4 | ダイヤモンド | 100 | 0 | 0 | 435 | |
| 31 | Antical #4 | ダイヤモンド | 100 | 900 | 270 | 398 | |
| 31 | Antical #4 | ダイヤモンド | 100 | 2700 | 810 | 309 | |
| 31 | Antical #4 | ダイヤモンド | 100 | 4500 | 1350 | 222 | |
| 31 | Antical #4 | ダイヤモンド | 100 | 7200 | 2160 | 84 | |
| 32 | Antical #4 | ダイヤモンド | 100 | 0 | 0 | 446 | |
| 32 | Antical #4 | ダイヤモンド | 100 | 900 | 270 | 399 | |
| 32 | Antical #4 | ダイヤモンド | 100 | 2700 | 810 | 311 | |
| 32 | Antical #4 | ダイヤモンド | 100 | 4500 | 1350 | 241 | |
| 32 | Antical #4 | ダイヤモンド | 100 | 7200 | 2160 | 154 | 4 |
| 比較例R | Antical #4 | Pt | 100 | 0 | 0 | 445 | |
| 比較例R | Antical #4 | Pt | 100 | 900 | 1080 | 432 | |
| 比較例R | Antical #4 | Pt | 100 | 2700 | 3240 | 414 | |
| 比較例R | Antical #4 | Pt | 100 | 4500 | 6480 | 433 | |
| 比較例R | Antical #4 | Pt | 100 | 9000 | 10800 | 447 | 640 |
| 33 | Antical #5 | ダイヤモンド | 100 | 0 | 0 | 842 | |
| 33 | Antical #5 | ダイヤモンド | 100 | 900 | 270 | 779 | |
| 33 | Antical #5 | ダイヤモンド | 100 | 2700 | 810 | 646 | |
| 33 | Antical #5 | ダイヤモンド | 100 | 4500 | 1350 | 507 | |
| 33 | Antical #5 | ダイヤモンド | 100 | 7200 | 2160 | 318 | 5 |
| 34 | Antical #5 | ダイヤモンド | 100 | 0 | 0 | 828 | |
| 34 | Antical #5 | ダイヤモンド | 100 | 900 | 270 | 766 | |
| 34 | Antical #5 | ダイヤモンド | 100 | 2700 | 810 | 609 | |
| 比較例S | Antical #5 | Pt | 100 | 0 | 0 | 837 | |
| 比較例S | Antical #5 | Pt | 100 | 900 | 1080 | 835 | |
| 比較例S | Antical #5 | Pt | 100 | 2700 | 3240 | 838 | |
| 比較例S | Antical #5 | Pt | 100 | 4500 | 5400 | 847 | |
| 比較例S | Antical #5 | Pt | 100 | 9300 | 11160 | 870 | 265 |

【0080】多くの他のキレート類及び関連化合物を電気分解酸化して、ホウ素ードーピング化ダイヤモンドフィルム陽極を用いる処理が、標準の白金-チタン陽極と比べて、電流効率が一般的に有利であることをさらに示した。これらの化合物、グリコール酸及びクエン酸ナトリウムは以下の構造を有する：

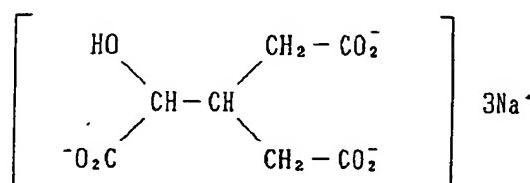
[0081]

40

[化3]



(グリコール酸)



(クエン酸ナトリウム)

【0082】適量の固体状グリコール酸及びクエン酸ナトリウムを0.5M Na₂SO₄中に溶解して、4050 0~600ppmのDOC含有量の使用溶液を調製した。

これらの溶液の40mLを、約200mL/分の流速で電気化学フローセル内を流动させ、そして2時間電気分解した。ダイヤモンド電極での電流密度は、電極面積を3cm²と仮定して100mA/cm²であった。100mA/cm²の電流密度を得るために、印加電流は300mAであった。溶液温度を実験中モニターし、実験の間中ほぼ24℃に保持した。DOC分析用の試料を採取することにより、キレートの損量をモニターした。第1試料は、貯蔵溶液から採取し、溶液中の有機炭素の出発濃度を得た。電気分解実験中、さらに試料を採取し、最終試料は、実験完了後に採取した。これらのデータを分析して、キレートの酸化から生じるDOCの正味の変化量を測定したが、動力学的分析は、DOC損失について一次挙動を示した。

*
第VII表

| 例 | 溶質 | 構造 | 電流密度 (mA/cm ²) | 時間 (秒) | クーロン | DOC (ppm) | PL (ng/mL) |
|------|-----------|--------|-------------------------------|-----------|------|--------------|---------------|
| 35 | クエン酸ナトリウム | ダイヤモンド | 100 | 0 | 0 | 506 | |
| 35 | クエン酸ナトリウム | ダイヤモンド | 100 | 900 | 270 | 440 | |
| 35 | クエン酸ナトリウム | ダイヤモンド | 100 | 2700 | 810 | 297 | |
| 35 | クエン酸ナトリウム | ダイヤモンド | 100 | 4500 | 1350 | 190 | |
| 35 | クエン酸ナトリウム | ダイヤモンド | 100 | 7200 | 2160 | 51 | 4 |
| 比較例T | クエン酸ナトリウム | Pt | 100 | 0 | 0 | 492 | |
| 比較例T | クエン酸ナトリウム | Pt | 100 | 900 | 1080 | 480 | |
| 比較例T | クエン酸ナトリウム | Pt | 100 | 2700 | 3240 | 454 | |
| 比較例T | クエン酸ナトリウム | Pt | 100 | 4500 | 5400 | 464 | |
| 比較例T | クエン酸ナトリウム | Pt | 100 | 7200 | 8640 | 436 | 260 |
| 36 | グリコール酸 | ダイヤモンド | 100 | 0 | 0 | 527 | |
| 36 | グリコール酸 | ダイヤモンド | 100 | 900 | 270 | 425 | |
| 36 | グリコール酸 | ダイヤモンド | 100 | 2700 | 810 | 241 | |
| 36 | グリコール酸 | ダイヤモンド | 100 | 4500 | 1350 | 130 | |
| 36 | グリコール酸 | ダイヤモンド | 100 | 7200 | 2160 | 63 | 4 |
| 比較例U | グリコール酸 | Pt | 100 | 0 | 0 | 490 | |
| 比較例U | グリコール酸 | Pt | 100 | 900 | 1080 | 455 | |
| 比較例U | グリコール酸 | Pt | 100 | 2700 | 3240 | 391 | |
| 比較例U | グリコール酸 | Pt | 100 | 4500 | 5400 | 337 | |
| 比較例U | グリコール酸 | Pt | 100 | 7200 | 8640 | 284 | 320 |

【0086】いくつかの他のカルボキシレート化合物を電気分解酸化して、ホウ素ードーピング化ダイヤモンドフィルム陽極を用いる電気分解処理は、標準の白金一チタン陽極と比べて、電流効率が一般的に有利であることを示した。これらの化合物、ギ酸、シュウ酸及びマロン酸を、先の例に述べた電気分解と同様の方法で電気分解した。再び、新たにデザインしたフローセル中に、平面状のホウ素ードーピング化多結晶質ダイヤモンド陽極を、平面状ステンレススチール陰極と組合せて用いて、いくつかのカルボキシレート類の溶液を電気分解した。新しいセルは、実験後電極をセルから容易に取りはずせるようにデザインした。新しいセルは、陽極が載置されているステンレススチールバッキングプレート及び溶液流を陽極と陰極の間を流动可能にするステンレススチールカバーブレート以外は、Swedish ABマイクロフローセルと同じであった。ガスケットシールを用いて電極の裏側を試験溶液から隔離し、電極の接続を、ダイヤモンド電極アセンブリがはめ込まれているステンレススチールバッキングプレート上に圧力をかけることにより行った。陽極の裏側とステンレススチールバッキン

グプレート間もまた接触させた。ステンレススチールバッキングプレートへ及び電位可変器への電線接続も行った。陽極ガスケットにより、試験溶液へ露らされるダイヤモンドフィルムの面積を2.25cm²とした。試験溶液が、処理中電極アセンブリの裏側と接触するようになる場合は、Si基板の酸化を防止するために、電極の裏側を、電子線蒸着金を用いて被覆した。新しいセルの陽極と陰極間の距離は約7.0cmであった。

【0087】一定電流で、本発明電極を用いて、ギ酸、シュウ酸及びマロン酸の溶液を電気分解した。適量の固体状ギ酸、シュウ酸及びマロン酸を0.5M Na₂SO₄中に溶解して、5~12g/LのDOC含有量の使用溶液を調製した。これらの溶液の100mLを、約200mL/分の流速でフローセル内を再循環させ、そして約8時間電気分解した。ダイヤモンド電極での電流密度は、電極面積を2.25cm²と仮定して100mA/cm²であった。100mA/cm²の電流密度を得るために、印加電流は225mAであった。溶液温度を実験中モニターし、実験の間中ほぼ24℃に保持した。COD及びDOC分析用の試料を分析することにより、カルボキシレート類の損量をモニターした。

【0088】第1 COD試料は、貯蔵溶液から採取し、

* 【0083】このレポートは、DOCの損失により測定されるように、電気分解処理により分解された。グリコール酸及びクエン酸ナトリウムは、antical 4及びantical 5と同様に、標準のPt-Ti陽極を用いる電気分解処理がしにくいが、ホウ素ードーピング化ダイヤモンドフィルム電極を用いると効率よく分解された。このような結果は、他の標準電極材料を用いた場合は電気的に酸化されないある種の化合物の電気分解処理に、ダイヤモンドフィルム電極を用いることの利点をさらに示すものである。

【0084】結果を、以下の第VII表に示す。

【0085】

【表9】

溶液中の出発時点の化学的酸素要求量を得た。電気分解実験中、さらに試料を採取した。最終試料は、実験完了後に採取した。これらのデータを分析して、カルボキシレート類の酸化から生じるCOD及びDOCの正味の変化量を測定したが、動力学的分析は、COD損失について一次挙動を示した。DOC値を、実験の出発時点及び完了時点で測定した。

【0089】3種類の化合物、ギ酸、シュウ酸及びマロン酸のすべてが、COD損失により測定されるように、本発明の電気分解処理により効率よく分解された。陽極として白金-チタンを用いた以外は同様にして実施した比較試験では、ギ酸、シュウ酸ははるかに低い効率で酸*

*化された。マロン酸は、グリコール酸、クエン酸ナトリウム、antioxydant 4及び5と同様に、標準のPt-Ti陽極での電気分解処理は受けにくかったが、ホウ素ドーピング化ダイヤモンド薄膜電極を用いると効率よく分解された。このような結果は、他の標準電極材料を用いた場合は有意な程度まで電気酸化されない、ある種の化合物の電気分解処理であっても、本発明のダイヤモンド薄膜電極を用いると有利であることをさらに示すものである。

10 【0090】結果を、以下の第VIII表に示す。

【0091】

【表10】

第VIII表

| 例 | 溶質 | 陽極 | 電流密度 (mA/cm ²) | 時間 (分) | クーロン | DOC (ppm) | COD (ppm) | Pt (ng/mL) |
|------|------|--------|-------------------------------|-----------|-------|--------------|--------------|---------------|
| 37 | ギ酸 | ダイヤモンド | 100 | 0 | 0 | 2400 | 3237 | |
| 37 | ギ酸 | ダイヤモンド | 100 | 360 | 81 | 1816 | | |
| 37 | ギ酸 | ダイヤモンド | 100 | 10800 | 2430 | 1656 | | |
| 37 | ギ酸 | ダイヤモンド | 100 | 18000 | 4050 | 870 | | |
| 37 | ギ酸 | ダイヤモンド | 100 | 25200 | 5670 | 309 | | |
| 比較例V | ギ酸 | Pt | 100 | 0 | 0 | 2400 | 3402 | |
| 比較例V | ギ酸 | Pt | 100 | 1800 | 2160 | 2964 | | |
| 比較例V | ギ酸 | Pt | 100 | 3600 | 4320 | 2700 | | |
| 比較例V | ギ酸 | Pt | 100 | 7200 | 8640 | 2385 | | |
| 比較例V | ギ酸 | Pt | 100 | 14400 | 17280 | 1617 | | |
| 比較例V | ギ酸 | Pt | 100 | 21600 | 25920 | 993 | | |
| 比較例V | ギ酸 | Pt | 100 | 28800 | 34560 | 330 | 420 | 115 |
| 38 | シュウ酸 | ダイヤモンド | 100 | 0 | 0 | 1300 | 857 | |
| 38 | シュウ酸 | ダイヤモンド | 100 | 7200 | 1620 | 465 | | |
| 38 | シュウ酸 | ダイヤモンド | 100 | 14400 | 3240 | 322 | | |
| 38 | シュウ酸 | ダイヤモンド | 100 | 21600 | 4860 | 196 | | |
| 38 | シュウ酸 | ダイヤモンド | 100 | 28800 | 6480 | 46 | 183 | |
| 比較例W | シュウ酸 | Pt | 100 | 0 | 0 | 1300 | 916 | |
| 比較例W | シュウ酸 | Pt | 100 | 7200 | 8640 | 697 | | |
| 比較例W | シュウ酸 | Pt | 100 | 14400 | 17280 | 488 | | |
| 比較例W | シュウ酸 | Pt | 100 | 21600 | 25920 | 354 | | |
| 比較例W | シュウ酸 | Pt | 100 | 28800 | 34560 | 310 | 215 | 380 |
| 39 | マロン酸 | ダイヤモンド | 100 | 0 | 0 | 2400 | 4002 | |
| 39 | マロン酸 | ダイヤモンド | 100 | 7200 | 1620 | 2898 | | |
| 39 | マロン酸 | ダイヤモンド | 100 | 14400 | 3240 | 2001 | | |
| 39 | マロン酸 | ダイヤモンド | 100 | 21600 | 4860 | 1526 | | |
| 39 | マロン酸 | ダイヤモンド | 100 | 28800 | 6480 | 550 | 853 | |
| 比較例X | マロン酸 | Pt | 100 | 0 | 0 | 2100 | 3783 | |
| 比較例X | マロン酸 | Pt | 100 | 5400 | 6480 | 4080 | | |
| 比較例X | マロン酸 | Pt | 100 | 12600 | 15120 | 4155 | | |
| 比較例X | マロン酸 | Pt | 100 | 19800 | 23760 | 4293 | | |
| 比較例X | マロン酸 | Pt | 100 | 27000 | 22500 | 2300 | 4055 | |

【0092】さらなる結果に、さらに注目すべきである。先に指摘したように、標準陽極材料、例えば、Ptは、有毒な、非回収性金属資源材料を溶液中に放出することがあるが、一方、本発明方法に用いるドーピング化ダイヤモンド陰極はそのようなことはない。このことは、先の例(第III表～第VII表)に示されており、表中、“Pt (ng/mL)”のタイトルがつけられた欄には、本発明の電気分解後又は本発明以外の電気分解後の溶液中のPt濃度の測定結果が示されている。このような測定はすべての場合になされた訳ではないが、測定を行った場合には、それらのデータは、本発明方法により処理された溶液には低バックグラウンド量のPtが検出

されたにすぎないが、標準白金-チタン陽極を用いた方法では、有意量のPtが処理された溶液中に放出された。

【0093】

【発明の効果】本発明は、溶液を、その環境中への排出がさらに許容可能なものにするための、溶液溶質の処理方法であって、前記溶液を、電導性結晶性ドーピング化ダイヤモンドを含む陽極を用いて電気分解して、それにより前記溶質を酸化することを含んでなる処理方法を提供することにより、前記のニーズに合致するものである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6
// G 03 C 5/00

識別記号 庁内整理番号
A

F I

技術表示箇所

(12) 発明者 チャールズ スチュワート クリスト, ジ
ュニア
アメリカ合衆国, ニューヨーク 14450,
フェアポート, キングス レイシー ウェ
イ 40

(12) 発明者 スティーブン ネルソン ロウリー
アメリカ合衆国, ニューヨーク 14450,
フェアポート, フォーリング プロック
ロード 40